

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-038653

(43)Date of publication of application : 08.02.2000

(51)Int.Cl.

C23C 14/06

B22C 9/06

B22D 17/22

(21)Application number : 10-205376

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 21.07.1998

(72)Inventor : OHARA HISANORI

(54) DIE OR MOLD HAVING SURFACE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a die or the like having a surface film simultaneously improving thermal crack resistance and oxidation-resistance and having a long life.

SOLUTION: On the surface of a die base metal or a mold base metal composed of cemented carbide, ceramics, steel or cast iron, a film composed of $(\text{Ti}_{1-x-y}\text{Cr}_x\text{Al}_y)\text{-N}$ ((x) and (y) are value satisfying $0.02 \leq x < 1.0$ and $0.02 \leq y \leq 0.7$), having 0.3 to 50 μm film thickness and compression stress of 0.5 to 8 GPa by the average value of residual stress is formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the metal mold which consists of a cemented carbide, a ceramics, steel, or cast iron -- the metal mold which has the surface lining by which the coat whose average of residual stress it is constituted by $N(Ti(1-x-y)Cr_xAl_y)$ (x and y are $0.02 \leq x < 1.0$ and a value with which $0.02 \leq y \leq 0.7$ is filled among a formula.), the thickness is 0.3-50 micrometers, and is the compressive stress of 0.5-8GPa was formed in the front face of a base material or

[Claim 2] the metal mold of the above [the above-mentioned coat] -- the metal mold which has the surface lining according to claim 1 which is a coat of the composition which increased the composition ratio of Cr or aluminum continuously or gradually towards the coat front face from the front face of a base material or a mold base material, or mold

[Claim 3] the metal mold which consists of a cemented carbide, a ceramics, steel, or cast iron -- the metal mold with which the laminating of the thin layer of a titanium nitride, nitriding chromium, and an aluminium nitride is repeatedly carried out to the front face of a base material or a mold base material at least 10 times by turns, and the thickness has the surface lining in which the coat whose average of residual stress is the compressive stress of 0.5-8GPa was formed by 0.3-50 micrometers, or mold

[Claim 4] the metal mold which consists of a cemented carbide, a ceramics, steel, or cast iron -- the metal mold which has the surface lining in which the thin layer of titanium-nitride aluminum and nitriding chromium was formed in the front face of a base material or a mold base material, and 1 time or the coat whose average of residual stress a laminating is carried out twice [at least] repeatedly, and the thickness is the compressive stress of 0.5-8GPa in 0.3-50 micrometers was formed by turns, or mold

[Claim 5] the metal mold which consists of a cemented carbide, a ceramics, steel, or cast iron -- the metal mold with which the laminating of the thin layer of titanium-nitride chromium and an aluminium nitride is repeatedly carried out to the front face of a base material or a mold base material at least 10 times by turns, and the thickness has the surface lining in which the coat whose average of residual stress is the compressive stress of 0.5-8GPa was formed by 0.3-50 micrometers, or mold

[Claim 6] the metal mold which consists of a cemented carbide, a ceramics, steel, or cast iron -- the metal mold which has the surface lining in which the thin layer of nitriding chromium aluminum and a titanium nitride was formed in the front face of a base material or a mold base material, the laminating was repeatedly carried out twice [at least], and 1 time or the coat whose average of residual stress is the compressive stress of 0.5-8GPa was formed by 0.3-50 micrometers in the thickness by turns, or mold

[Claim 7] the metal mold which consists of steel or cast iron -- the metal mold with which thickness is not in the claim 1 which comes to form the nitriding-treatment layer whose average of the residual stress covering the depth of 10 micrometers is the compressive stress of 0.2-1.5GPa, or 6 from the above-mentioned front face, but has the surface lining of a publication by 50-500 micrometers by carrying out diffusion penetration of the nitrogen on the front face of a base material or a mold base material at **, or mold

[Claim 8] the above -- metal mold -- the metal mold which has the surface lining according to claim 1 to 7 in which the hard coat interlayer formed by either a titanium nitride or nitriding chromium between a base material or a mold base material, and the above-mentioned coat is prepared, or mold

[Claim 9] Metal mold or mold for molding of casting of between ** of the iron system parts formed using the metal mold or mold which has a surface lining according to claim 1 to 8 or the object for a hot-forging manipulation, the object for casting of an aluminium alloy, and a Magnesium alloy, the object for **** molding, or melting glass.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the metal mold or mold which has a surface lining.

[0002]

[Description of the Prior Art] In case iron system parts, such as autoparts, a machine part, and parts for home electronics, or aluminium alloy parts, and Magnesium alloy parts are forged between **s or between heat or the metal mold used in case it casts and mold ("it abbreviating to metal mold etc." hereafter --) The elevated temperature which front faces, such as metal mold, receive while in use (generally it is 500 degrees C or more in elevated temperature.) a sake -- metal mold -- etc. -- a front face -- oxidization -- depending -- trauma -- a repeat -- thermal stress -- depending -- a fatigue crack -- occurrence -- etc. -- being generated -- a heat check -- calling -- having -- " -- ***** -- " -- a phenomenon -- being generated, especially, in casting of aluminum, front faces, such as metal mold, eat away by aluminum -- having -- " -- ***** -- " arises this " -- ***** -- " advances by increase of the number of manipulations, and when a maintenance of a dimensional accuracy becomes difficult, let it be the life of metal mold etc. moreover, melting glass -- metal mold -- confining -- metal mold -- the metal mold used in case a configuration is imprinted and fabricated -- the same -- the metal mold from melting glass -- similar trauma is produced with the elevated temperature which a front face receives Furthermore, in order that front faces, such as melting aluminum, melting (or half-melting) magnesium or melting glass, and metal mold, may react, aluminum and glass weld and the phenomenon which sticks to metal mold etc. poses a problem. The welding phenomenon of a workpiece and metal mold causes a fall of working capacity. [such]

[0003] In order to delay trauma of the above metal mold, nitriding treatments, such as tuft light processing, gas-nitriding processing, ion-nitriding processing, and nitrosulphurizing processing, are broadly performed to the metal mold in which present was forged or cast. metal mold [as opposed to / the characteristic feature of these nitriding treatments carries out diffusion penetration of the element which makes nitrogen a principal component on a base materials front face, such as metal mold which consists of steel, aim at increase of a surface hardness, an introduction of a surface pressure shrinkage stress, etc., and / a heat check] -- surface endurance is raised

[0004] However, in a nitriding treatment, the oxidation resistance of front faces, such as metal mold, cannot be raised. For this reason, front faces, such as metal mold, oxidize, this scale grows, it drops out and oxidization arises again. By such cycle, front faces, such as metal mold, are damaged by oxidization.

[0005] As surface treatment methods other than a nitriding treatment, the method of making ceramic coats, such as a titanium carbide, a titanium nitride, and a charcoal titanium nitride, form is raised by a chemical vapor deposition (CVD), the physical vapor deposition (PVD), etc. Moreover, the method of making a vanadium-carbide coat form by the thermal reaction and the separating method called the TRD method and TD method is also raised.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, the oxidation resistance of itself loses a charcoal titanium nitride, a vanadium carbide, etc. near 500-600 degree C -- having -- metal mold -- an effect remarkable in surface oxidization suppression is not seen

[0007] moreover, glass molding -- although improving thermal resistance, oxidation resistance, a hot hardness, etc. in metal mold by carrying out the buildup welding of the hard metal to the front face of a metal material, or forming a heat-resistant metal coat in it is performed and it is, since it becomes the material which used the metal or the alloy as the base -- a material degree of hardness -- a ***** degree of hardness -- 700kg/mm2 It was as low as the grade and was inadequate for preventing trauma of the metal mold by bite lump of hard grain etc.

[0008] In order to conquer these faults, the technique which combined surface hardenings, such as the above-mentioned nitriding treatment, and coat formation processing of the above-mentioned vacuum deposition etc. is indicated. For example, a nitride layer is formed in JP,62-103368,A on the surface of a metal base, and the ceramic-coating metal which covered the ceramic-coating layer is proposed. CVD is used as the coat formation technique in this case. Moreover, to JP,2-125861,A, ion-nitriding processing and an ion plating are continuously performed within the same vacuum tub, and one layer or the technique of carrying out multilayer formation is indicated in layers, such as a metal nitride, carbide, a charcoal nitride, a charcoal nitric oxide, and an oxide. Furthermore, to it, a plasma is generated within a vacuum housing using a RF generator, nitrogen ion is made to collide with a processed material to JP,5-98422,A, a hardening layer is made, and the consecutive-processing method which carries out ceramic coating immediately as it is indicated. The method of performing glow discharge to JP,8-35075,A, and carrying out the ion nitriding of the metal member to it under the ambient atmosphere of ammonia gas and hydrogen gas, next making a hard coat form by PVD on this ion-nitriding layer further again is indicated.

[0009] No these advanced technology was what showed the mechanical property which the material system in which it has stopped at having indicated having only indicated the art or the material system, and heat-resistant crack nature and oxidation resistance are satisfied simultaneously, and its material system should satisfy.

[0010] Then, this invention is offering the long lasting metal mold which has the surface lining which raises simultaneously heat-resistant crack nature and oxidation resistance.

[0011]

[Means for Solving the Problem] the metal mold with which this invention consists of a cemented carbide, a ceramics, steel, or cast iron -- the front face of a base material or a mold base material -- $N(Ti(1-x-y)Cr_xAl_y)$ (x and y among a formula) they are $0.02 \leq x < 1.0$ and the value with which $0.02 \leq y \leq 0.7$ is filled It is constituted and the

above-mentioned technical problem was solved by forming the coat the thickness is 0.3-50 micrometers, and is [coat] the compressive stress of 0.5-8GPa about the average of residual stress.

[0012] The above-mentioned coat is excellent in heat-resistant crack nature and oxidation resistance, and even if it performs the forging and casting between **s or between heat using the metal mold or mold which has this coat, it can suppress the trauma and fatigue crack by oxidization of front faces, such as metal mold.

[0013]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained. the 1st operation gestalt of the metal mold which has such a surface lining in this invention, or mold -- metal mold -- the coat constituted by the nitride of the alloy of titanium, chromium, and aluminum is formed in the front face of a base material or a mold base material (it abbreviates to "base materials, such as metal mold," hereafter.)

[0014] the above -- as base materials, such as metal mold, a cemented carbide, a ceramics, steel, or cast iron can be raised The nitride of the alloy of the above-mentioned titanium, chromium, and aluminum can be expressed with the following formula [1].

[0015]

$(\text{Ti}(1-x-y) \text{Cr}_x \text{Al}_y) \text{N}$ [1]

As for the inclusion rate of chromium, i.e., x in a formula [1], at this time, it is good to fill $0.02 \leq x < 1.0$. Moreover, as for the inclusion rate of aluminum, i.e., y in a formula [1], it is good to fill $0.02 \leq y \leq 0.7$. Furthermore, the inclusion rate of titanium, i.e., $1-x-y$ in a formula [1], should just show a positive value.

[0016] The oxidation resistance of a coat can be raised by adding chromium and aluminum to a titanium nitride. this -- the chromium and aluminum in a coat -- metal mold -- it is for oxidizing under the elevated-temperature atmospheric-air ambient atmosphere at the time of use, and forming in a coat front face the firm protective coat which consists of a chrome oxide and an aluminum oxide the effect that such a precise oxidization coat suppresses advance of oxidization of a titanium-nitride coat sharply -- having -- **** -- metal mold -- a surface oxidative wear is suppressed greatly

[0017] If composition ratio x of chromium is one or more, the above-mentioned coat will tend to become brittle. Moreover, if x is less than 0.02, it will be hard coming to obtain the effect of oxidation-resistant enhancement. Furthermore, if composition ratio y of aluminum exceeds 0.7, the degree of hardness of the above-mentioned coat may fall extremely. Moreover, if y is less than 0.02, it will be hard coming to obtain the effect of oxidation-resistant enhancement.

[0018] The thickness of the above-mentioned coat has good 0.3-50 micrometers. If it is less than 0.3 micrometers, it will be hard to acquire the effect of a coat. Moreover, if 50 micrometers is exceeded, the case where a coat destroys by the impact at the time of use will arise.

[0019] Moreover, it is good that compressive stress exists in the above-mentioned coat as residual stress. Residual stress is measured with an X-ray diffraction method (the $\sin^2 \psi$ method). As for the residual stress of the above-mentioned coat, it is good that the average is the compressive stress of 0.5-8GPa. When this residual stress is parvus compressive stress from 0.5GPas and it is the residual stress of tension, the occurrence depressor effect of a heat check is not obtained and it is not desirable. Moreover, since a crack initiation is conversely promoted when residual stress is the compressive stress exceeding 8GPas, it is not desirable.

[0020] the above-mentioned coat -- the above -- as the technique of forming in front faces, such as metal mold, technique, such as CVD, such as PVD, such as the ion-plating method and the arc ion-plating method, and a plasma CVD method, is employable

[0021] By satisfying these requirements, the metal mold which has the coat which has heat-resistant crack nature and oxidation resistance is obtained.

[0022] Only the structures of a coat differ among the operation gestalt of the above 1st, and the modality of base material, the thickness of a coat and the conditions of residual stress, the formation technique of a coat of the 2nd operation gestalt, such as metal mold which has such a surface lining in this invention, etc. are the same as that of the case of the 1st operation gestalt except coat structure.

[0023] The coat in the 2nd operation gestalt is formed in a base materials front face, such as metal mold, and is constituted by the nitride of the alloy of titanium, chromium, and aluminum. moreover, this coat -- the above -- it is the coat of the composition which increased the composition ratio of Cr or aluminum continuously or gradually towards the coat front face from the front face of base materials, such as metal mold

[0024] The nitride of the alloy of the above-mentioned titanium, chromium, and aluminum can be expressed with the above-mentioned formula [1], and x and y have the above-mentioned domain.

[0025] for considering this coat as inclination composition -- the above -- the coat front face from a front face of base materials, such as metal mold, -- turning -- chromium -- rich or aluminum -- alloy composition of an evaporation source is adjusted so that it may become rich, and the technique of making it changing continuously, the method of making it change gradually, the technique of carrying out the laminating of the thin film of specific composition, etc. are raised

[0026] although the effect which adds chromium and aluminum to a titanium nitride is as above-mentioned -- this operation gestalt -- like -- a coat front face -- going -- chromium -- rich or aluminum -- if it is made to become rich, especially the oxidation resistance by the side of a coat front face can be raised

[0027] Only the structures of a coat differ among the operation gestalt of the above 1st, and the modality of base material, the thickness of a coat and the conditions of residual stress, the formation technique of a coat of the 3rd operation gestalt, such as metal mold which has such a surface lining in this invention, etc. are the same as that of the case of the 1st operation gestalt except coat structure.

[0028] The coat in the 3rd operation gestalt is a coat which was formed in the base materials front face, such as metal mold, repeated the thin layer of a titanium nitride, nitriding chromium, and an aluminium nitride at least 10 times by turns, and carried out the laminating. Although the order of a titanium-nitride thin layer, a nitriding chromium thin layer, and an aluminium-nitride thin layer may be arbitrary, the laminating of the three thin layers is carried out by turns in a predetermined order. Even if one layer of an outside wears out and disappears by considering as such a laminated structure, the following layer expresses and oxidation resistance is maintained.

[0029] The laminating of this laminating coat can be carried out by adjusting alloy composition of an evaporation source for every thin layer.

[0030] Only the structures of a coat differ among the operation gestalt of the above 1st, and the modality of base material, the thickness of a coat and the conditions of residual stress, the formation technique of a coat of the 4th

operation gestalt, such as metal mold which has such a surface lining in this invention, etc. are the same as that of the case of the 1st operation gestalt except coat structure.

[0031] The coat in the 4th operation gestalt is formed in a base materials front face, such as metal mold, and is 1 time or a coat which carried out the laminating twice [at least] repeatedly by turns about the thin layer of titanium-nitride aluminum and nitriding chromium. The thin layer of titanium-nitride aluminum makes the thin layer of a nitride form, using the alloy of titanium and aluminum as an evaporation source. Even if one layer of an outside wears out and disappears by considering as such a laminated structure, the following layer expresses and oxidation resistance is maintained.

[0032] The laminating of this laminating coat can be carried out by adjusting alloy composition of an evaporation source for every thin layer.

[0033] Only the structures of a coat differ among the operation gestalt of the above 1st, and the modality of base material, the thickness of a coat and the conditions of residual stress, the formation technique of a coat of the 5th operation gestalt, such as metal mold which has such a surface lining in this invention, etc. are the same as that of the case of the 1st operation gestalt except coat structure.

[0034] The coat in the 5th operation gestalt is a coat which was formed in the base materials front face, such as metal mold, repeated the thin layer of titanium-nitride chromium and an aluminium nitride at least 10 times by turns, and carried out the laminating. The thin layer of titanium-nitride chromium makes the thin layer of a nitride form, using the alloy of titanium and chromium as an evaporation source. Even if one layer of an outside wears out and disappears by considering as such a laminated structure, the following layer expresses and oxidation resistance is maintained.

[0035] The laminating of this laminating coat can be carried out by adjusting alloy composition of an evaporation source for every thin layer.

[0036] Only the structures of a coat differ among the operation gestalt of the above 1st, and the modality of base material, the thickness of a coat and the conditions of residual stress, the formation technique of a coat of the 6th operation gestalt, such as metal mold which has such a surface lining in this invention, etc. are the same as that of the case of the 1st operation gestalt except coat structure.

[0037] The coat in the 6th operation gestalt is formed in a base materials front face, such as metal mold, and is 1 time or a coat which carried out the laminating twice [at least] repeatedly by turns about the thin layer of nitriding chromium aluminum and a titanium nitride. The thin layer of nitriding chromium aluminum makes the thin layer of a nitride form, using the alloy of chromium and aluminum as an evaporation source. Even if one layer of an outside wears out and disappears by considering as such a laminated structure, the following layer expresses and oxidation resistance is maintained.

[0038] The laminating of this laminating coat can be carried out by adjusting alloy composition of an evaporation source for every thin layer.

[0039] the 7th operation gestalt, such as metal mold which has such a surface lining in this invention, forms a nitriding-treatment layer in the front face of base materials, such as metal mold which consists of steel or cast iron, -- making -- base materials, such as this metal mold, -- using -- the above-mentioned coat -- forming -- above-mentioned the 1- the metal mold which has one surface coating of the 6th operation gestalt is produced

[0040] the above-mentioned nitriding-treatment layer -- the above -- a nitriding-treatment layer is made to form in the front face of base materials, such as metal mold, by carrying out diffusion penetration of the nitrogen As this nitriding-treatment method, a tufftriding, gas-nitriding processing, ion-nitriding processing, etc. can apply many nitriding-treatment methods. However, in many above-mentioned approaches, the layer of gamma'-Fe₄N or gamma'-Fe₂-3 N which is called a compound layer or embrittlement layer to a base materials front face, such as metal mold after a nitriding treatment, and which is a brittle compound occurs. For this reason, it is necessary to remove by grinding such a compound layer. In addition, a nitriding treatment becomes possible, without making the above-mentioned compound layer form, if an ion-nitriding approach is used.

[0041] the above in which the thickness of this nitriding-treatment layer, i.e., this nitriding-treatment layer, is formed -- the depth from the front face of base materials, such as metal mold, has good 50-500 micrometers In less than 50 micrometers, the effect of a nitriding-treatment layer cannot fully be demonstrated. Moreover, when exceeding 500 micrometers, in order to make the nitriding-treatment layer of this thickness form, a remarkable prolonged nitriding treatment is needed, and it is not economical.

[0042] By making this nitriding-treatment layer form, the outstanding effect of a heat-resistant crack disposition top is brought. Furthermore, it is good to give compression residual stress to this nitriding-treatment layer. This compression residual stress can be measured with the same X-ray diffraction method as the above. the above -- the residual stress covering the depth of 10 micrometers from the front face of base materials, such as metal mold, has the good compressive stress of 0.2-1.5GPa by the average 0. When it has the compressive stress of less than 2 GPas, or the residual stress of tension, the occurrence depressor effect of a heat check is hard to be obtained. Moreover, in the case of exceeding [1.5GPa] compressive stress, a crack initiation will be promoted conversely.

[0043] the operation gestalt of the octavus which has such a surface lining in this invention, such as metal mold, -- above-mentioned the 1- the front face of base materials, such as metal mold with which the nitriding-treatment layer was given to the front face used with base materials, such as metal mold used with the 6th operation gestalt, or the 7th operation gestalt, and above-mentioned the 1- a hard coat interlayer is prepared among one which is formed with the 6th operation gestalt of coats

[0044] This hard coat interlayer is formed by either a titanium nitride or nitriding chromium. By preparing this hard coat interlayer, the adhesion of base materials, such as the above-mentioned metal mold, and the above-mentioned coat can be raised. When using base materials, such as metal mold especially used with the 7th operation gestalt, the adhesion with a coat can be raised more.

[0045] above-mentioned the 1- since the metal mold or mold which has the surface lining of the 7th operation gestalt is the metal mold or mold which doubled and had heat-resistant crack nature and oxidation resistance -- such metal mold or mold -- the metal mold for molding of casting of between ** of iron system parts or the object for a hot-forging manipulation, the object for casting of an aluminium alloy, and a Magnesium alloy, the object for ***** molding, or melting glass -- it can be used as a base material or mold

[0046]

[Example] Below, the example of this invention is explained. In addition, processing used in each example and the example of a comparison is shown below.

[0047] [The nitriding treatment on the front face of a base material]

Processing **: The base material was held in the salt bath and the hardening layer with a depth of 25–450 micrometers was obtained on the front face for tufftriding temperature of 550 degrees C, 30 minutes to time 20 hours. The polishing elimination of the compound layer with a depth [which was generated on this front face] of 5–10 micrometers was carried out, and the surface roughness (Rz) was set to 0.3 micrometers or less.

[0048] direct-current-voltage-100V impressed to nitrogen gas 60 flow rate %, hydrogen gas 40 flow rate %, standby pressure 2Torr in a processing tub, and the base material (base material) for Processing **: ion-nitriding processing temperature of 500 degrees C, 15 minutes to time 2 hours -- said -- the 40–150-micrometer hardening layer was obtained on the front face on condition that RF power (13.56MHz) 1000W Although the compound layer detrimental to this front face was not generated, it wrapped lightly the front face damaged by the plasma treatment, and set the surface roughness (Rz) to 0.3 micrometers or less.

[0049] [Formation of a coat]

The formation arc ion-plating method of a Processing **: (Ti(1-x-y) Crx Aly) N coat is used. The titanium-chromium-aluminum alloy decided by the target composition x and y (Cr composition x or aluminum composition y) The evaporation source produced by 100xx atom % and 100xy atom %, respectively is used. Among arc current 100A, the base-material (base material) temperature of 450 degrees C, and the nitrogen ambient atmosphere, on condition that direct-current-voltage-200V impressed to vacuum tub internal pressure 30mTorr and the base material (base material), the processing time was changed and N (Ti(1-x-y) Crx Aly) coat with a thickness of 0.2–55 micrometers was formed. Moreover, that to which the direct current voltage impressed to base-material (base material) temperature or the base material (base material) was changed, and the residual stress in a coat was changed was also prepared.

[0050] Processing **: Using every one evaporation source each produced by each of the formation pure titanium (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.) of a TiN/CrN/AlN laminating coat, pure chromium (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.), and pure aluminum (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.), these three evaporation sources have been arranged so that a vacuum tub wall may be adjoined. The rotary table has been arranged to the center of three evaporation sources, and the base material (base material) was attached there. The TiN/CrN/AlN laminating coat with a thickness of about 5 micrometers was formed using the arc ion-plating method on direct-current-voltage-200V impressed to vacuum tub internal pressure 30mTorr and the base material, rotational frequency 1rpm of a table, and the conditions for processing-time 20 minutes among arc current 100A of each evaporation source, the base-material (base material) temperature of 450 degrees C, and the nitrogen ambient atmosphere. The number of times of a repeat of a laminating was 25 times. Moreover, the table rotational frequency was changed and the sample which made the number of times of a repeat of a laminating 9 – 500 times was also produced.

[0051] Processing **: It carried out by the technique according to processing ** of the formation above of titanium-nitride aluminum / nitriding chromium laminating coat. That is, the evaporation source produced by each of the titanium aluminum alloy (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.) and pure chromium (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.) which consist of desired composition was opposed to every one piece each and the vacuum tub wall, and was installed. The rotational frequency of a table was set to 0.8rpm. Other conditions are the same as that of technique given in the above-mentioned processing **, and formed titanium-nitride aluminum / nitriding chromium laminating coat with a thickness of 5–6 micrometers. The number of times of a repeat of a laminating was 25 times. Moreover, the table rotational frequency was changed and what made 500 times the number of times of a repeat of a laminating was produced. Furthermore, about the sample whose number of times of a repeat of a laminating is 1 time or 2 times, it was made to become the number of times of a repeat which predetermined makes carry out time quiescence of the base material (base material) at the front of each evaporation source, and is made into an aim.

[0052] Processing **: The laminating coat was formed using the same technique as the above-mentioned processing ** except having used the evaporation source produced by each of the titanium chromium alloy (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.) which consists of composition of a formation request of titanium-nitride chromium / aluminum-nitride laminating coat, and pure aluminum (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.).

[0053] Processing **: The laminating coat was formed using the same technique as the above-mentioned processing ** except having used the evaporation source produced by each of the chromium aluminum alloy (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.) and pure titanium (0.5 or less % of the weight is included for an unescapable impurity.) which consist of composition of a formation request of nitriding chromium aluminum / titanium-nitride laminating coat.

[0054] Processing **: (Ti(1-x-y) Crx Aly) The formation (Ti (1-x1-y1) Crx1Aly1) N->(Ti (1-x2-y2) Crx2Aly2) N inclination composition coat of N inclination composition coat was formed by the following technique. x1 made into a target using the arc ion-plating method, the titanium-chromium-aluminum alloy decided by y1 (the Cr composition x1 or the aluminum composition y1) The titanium-chromium-aluminum alloy it is decided by x2 and y2 that will be the evaporation source produced by 100xx1 atom % and 100xy1 atom %, respectively (Cr composition x2 or the aluminum composition y2) The evaporation source produced by 100xx2 atom % and 100xy2 atom %, respectively On the conditions for direct-current-voltage-200V, and processing-time 60 minutes which opened the spacing of 300mm of distance, have arranged to two set parallel, and were impressed to vacuum tub internal pressure 30mTorr and the base material (base material) among arc current 100A, the base-material (base material) temperature of 450 degrees C, and the nitrogen ambient atmosphere By carrying out the parallel displacement of between two evaporation sources for a base material (base material) slowly, the N(Ti (1-x1-y1) Crx1Aly1) ->(Ti (1-x2-y2) Crx2Aly2) N inclination composition coat of two phases with a thickness of 2 micrometers was formed.

[0055] [A hard coat interlayer's formation]

Processing **: It carried out by the technique according to formation processing ** of TiN coat or CrN coat. That is, TiN coat with a thickness of 2 micrometers or CrN coat was formed on the same conditions as the technique of processing ** using the evaporation source produced with titanium or chromium. Although the hard coat interlayer was formed by this technique, when a coat was prepared on this interlayer, in formation of each coat, it continued at this method and carried out by performing each technique of the above "formation [of [coat]]".

[0056] [measurement of residual stress] -- measurement of the residual stress near the front face of base materials, such as metal mold, of a coat -- sin2 It carried out using the X-ray diffraction method by the psi method. sin2 The angle psi in the psi method is inclination psi in X-ray diffraction. The azimuth on the basis of the normal on the front

face of a material (base material) is meant, and if it is $\psi = 0$ degree and it is $\psi = 90$ degrees about the sense of the normal of the normal over a material (base material) front face, the sense parallel to a material (base material) front face is shown. Suitable ($\psi = 90$ degrees) compressive stress parallel to a material--test side shrinks a material with the same direction most greatly, and swells a material most greatly in the perpendicular orientation ($\psi = 0$ degree). If the grade of the intumescence and deflation of the material at this time is transposed to change of the spacing of the crystal lattice which constitutes a material, change (asymmetry) and ψ of a spacing will be connected as follows. change = (constant decided by Young's modulus and Poisson's ratio) \times stress $\times \sin^2$ of a spacing ψ -- while changing ψ there at the time of X-ray diffraction -- the lattice constant of the specific crystal face -- measuring -- \sin^2 If a quadrature axis is set as ψ , an axis of ordinate is set as a spacing and a graph is written, the measured point will ride on a straight line in general. Since this slope of a line is the product of the constant decided by Young's modulus and a Poisson's ratio peculiar to a material, and stress, it can calculate the value of stress from an inclination.

[0057] The block of the shape of a cylindrical shape of $\phi 40 \times h 30$ which consists of a [production of sample [which is used for an example and the example of a comparison] and comparison sample] JIS steel type SKD61 was made, quenching and heat treatment by tempering were performed, and the base material of the Rockwell International C-scale-weighting degree of hardness 52 was produced. One [of this base material] field of $\phi 40$ was ground less than [surface-roughness (Rz) 0.3micrometer]. According to each above-mentioned approach, to the polished surface of this base material, surface treatment given in Tables 1-3, coat formation, etc. were performed, and samples 1-30 were produced to it. Moreover, the comparison samples 1-10 were produced similarly. In addition, each of residual stress of the base material indicated in Tables 1-3 and residual stress of a coat shows the value of the compressive stress measured with the above-mentioned measuring method.

[0058]

[Table 1]

試料	母 材			処理⑤による 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理 法	窒化層 の深さ (μm)	残留 応力 (GPa)		処理法	被膜組成	全体 厚み (μm)	残留 応力 (GPa)
1	①	250	1.3	TiN	③	$x=0.04, y=0.03$	3.4	2.5
2	①	55	0.7	CrN	③	$x=0.4, y=0.5$	0.52	7.8
3	①	250	1.2	なし	③	$x=0.04, y=0.05$	6.5	5.1
4	①	250	1.4	なし	③	$x=0.4, y=0.3$	5.9	3.4
5	②	100	1.2	なし	③	$x=0.4, y=0.3$	25.9	3.4
6	②	40	0.6	なし	③	$x=0.4, y=0.3$	49.0	3.4
7	なし	0	0.4	TiN	④	$x=0.4, y=0.5$	6.7	1.3
8	なし	0	0.4	なし	④	$x=0.4, y=0.5$	6.7	1.3
9	②	100	0.87	TiN	⑧	$x1=0.04, y1=0.03$ $x2=0.04, y2=0.67$	4.8	3.9
10	②	100	0.87	なし	⑧	$x1=0.03, y1=0.06$ $x2=0.9, y2=0.06$	4.8	3.9
11	なし	0	0.4	TiN	⑧	$x1=0.04, y1=0.03$ $x2=0.04, y2=0.67$	4.8	3.9
12	なし	0	0.4	なし	⑧	$x1=0.03, y1=0.06$ $x2=0.9, y2=0.06$	4.9	3.7
13	①	250	1.2	TiN	④	10回膜層	5.3	4.4
14	①	250	1	なし	④	25回膜層	5.5	4.8
15	なし	0	0.4	CrN	④	25回膜層	5.6	5.8
16	なし	0	0.4	なし	④	500 回膜層	4.7	6.7

[0059]

[Table 2]

試料	母 材			処理④による 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理 法	窒化層 の深さ (μm)	残留 応力 (GPa)		処理法	被膜組成	全体 厚み (μm)	残留 応力 (GPa)
17	①	250	1.45	CrN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 1 回積層	6.2	2.1
18	①	250	1.45	CrN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 2 回積層	6.2	2.1
19	②	100	1.42	なし	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 25回積層	6.6	2.3
20	なし	0	0.4	TiN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 25回積層	6.6	2.3
21	なし	0	0.4	なし	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 500 回積層	6.5	3.1
22	①	250	1.45	CrN	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 10回積層	6.2	2.5
23	②	150	1.42	なし	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 25回積層	6.6	3
24	なし	0	0.4	CrN	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 25回積層	6.6	3
25	なし	0	0.4	なし	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 500 回積層	6.5	3.4
26	①	250	1.45	TiN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 1 回積層	6.2	3.1
27	①	250	1.45	TiN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 2 回積層	6.2	3.1
28	③	150	1.42	なし	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 25回積層	6.6	2.8
29	なし	0	0.4	CrN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 25回積層	6.6	2.8
30	なし	0	0.4	なし	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 500 回積層	6.5	1.8

[0060]

[Table 3]

比較 試料	母 材			処理④による 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理 法	窒化層 の深さ (μm)	残留 応力 (GPa)		処理法	被膜組成	全体 厚み (μm)	残留 応力 (GPa)
1	なし	0	0.4	なし	なし		-	-
2	②	100	0.8	なし	なし		-	-
3	②	100	0.25	TiN	なし		5.4	2.9
4	②	100	0.3	TiN	なし		5.4	1.6
5	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	5.9	0.4
6	①	250	1.4	CrN	④	x=0.4, y=0.3	5.7	8.5
7	①	250	1.4	CrN	⑤	x=0.4, y=0.3	0.2	2.8
8	①	250	1.4	CrN	⑥	x=0.4, y=0.3	55	3
9	②	100	0.4	CrN	④	9 回積層	6.4	2.5
10	②	100	0.14	TiN	⑤	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 9 回積層	3.4	0.4

[0061] (An example 1, example 1 of a comparison) Using each above-mentioned sample and the comparison sample, it heated for 60 seconds in 600 degree-C atmospheric air, and subsequently, operation of quenching for 60 seconds underwater was repeated, and the thermal load was applied. The trauma on a coat front face after making this thermal load cycle act per 100 times, or the front face of a base material was observed with the light microscope, and the number of crack-initiation start cycles was evaluated. The result is shown in Tables 4-6. In this invention, it was

checked that occurrence of a heat check is suppressed sharply so that clearly from Tables 4-6.

[0062] (An example 2, example 2 of a comparison) each processing performed in samples 1, 4, 8, 9, 14, 21, 24, and 28 and the comparison samples 1, 3, 6, and 8 -- the metal mold for warm forgings -- it carried out to punch (the JIS steel type SKH51, Rockwell International C-scale-weighting degree of hardness 53), respectively, and mold-life evaluation at the time of a warm forging was actually performed the time of forging -- metal mold -- the front face was heated to 700 degrees C. The judgment of a life was taken as the time of the dimensional accuracy of a work material separating from the domain of regular. A life evaluation result is shown in Tables 4-6. In this invention, it was checked that the life of metal mold is improving greatly so that clearly from Tables 4-6.

[0063] (An example 3, example 3 of a comparison) Each processing performed in samples 1, 4, 8, 9, 14, 21, 24, and 28 and the comparison samples 1, 3, 6, and 8 was performed at the ** omission pin for aluminium alloy casting (the JIS steel type SKD61, Rockwell International C-scale-weighting degree of hardness 51), respectively, and life evaluation of the ** omission pin at the time of casting of an aluminium alloy was actually performed. The casting technique is made into a gravity casting and the ** omission pin front face was heated to 670 degrees C. The judgment of a life was taken as the time of the dimensional accuracy of a work material separating from the domain of regular. A life evaluation result is shown in Tables 4-6. In this invention, it was checked that the life of a ** omission pin is improving greatly so that clearly from Tables 4-6.

[0064] (An example 4, example 4 of a comparison) each processing performed in samples 1, 4, 8, 9, 14, 21, 24, and 28 and the comparison samples 1, 3, 6, and 8 -- the glass lens molding made from a cemented carbide -- the glass lens molding made from metal mold or an alumina-titanium-carbide system ceramics -- it carried out to metal mold, respectively and the glass lens was actually fabricated however, metal mold -- since the nitriding treatment was inapplicable to the base material, each above-mentioned processing was applied only to the coat section the molding technique -- a press forming -- carrying out -- metal mold -- the site which a glass material contacts first among front faces was heated to 800 degrees C. In evaluation of various prototypes, the mold-release characteristic fell and the time of continuation use becoming impossible was set as the life of metal mold. A result is shown in Tables 4-6. In this invention, it was checked that a mold life is extended sharply so that clearly from Tables 4-6.

[0065] (An example 5, example 5 of a comparison) each processing performed in samples 1, 4, 8, 9, 14, 21, 24, and 28 and the comparison samples 1, 3, 6, and 8 -- ***** molding of a Magnesium alloy -- mold-life evaluation when carrying out to metal mold (the JIS steel type SKD61, Rockwell International C-scale-weighting degree of hardness 51), respectively, and actually performing ***** molding was performed the metal mold which the molding technique heats a Magnesium alloy (AZ91D) at 580 degrees C, changes it into the half-melting status, and was kept at 250 degrees C -- the "***** fabricating method" which carries out injection molding was adopted as the interior metal mold -- the release agent was made the front face with spray ** for every ** shot evaluation of various prototypes -- metal mold -- the time of molding burning [the Magnesium alloy] and becoming a front face continuously difficult was set as the life of metal mold. A result is shown in Tables 4-6. In this invention article, it was checked that a mold life is extended sharply so that clearly from Tables 4-6.

[0066]

[Table 4]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
		焼裂発生開始打数	金型寿命	鋳抜きピストン寿命	インジウム合金寿命 (四硬合金型)	銅合金の材料成形金型
試料	1	5930	14000 ショット	23000 ショット		8500 ショット 9000 ショット
	2	6030				
	3	5430				
	4	5230	12300 ショット	20300 ショット	5700 ショット	8200 ショット
	5	5500				
	6	4800				
	7	5100				
	8	4600	10000 ショット	18000 ショット	6300 ショット	7500 ショット
	9	6200	15000 ショット	24000 ショット	6800 ショット	9800 ショット
	10	4800				
	11	5100				
	12	4200				
	13	6100				
	14	5500	13000 ショット	22000 ショット	7900 ショット	8600 ショット
	15	5200				
	16	4400				

[0067]

[Table 5]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4		実施例 5
		亀裂発生開始時刻数	金型寿命	鋳造さび寿命	レス 金型寿命 (超硬合金型)	レス 金型寿命 (タリックス型)	Mg合金の砂型成形金型
試料	17	6000					
	18	5000					
	19	5400					
	20	5200					
	21	4900	11000 ショット	18000 ショット	5400 ショット		7800 ショット
	22	6100					
	23	5700					
	24	5700	14000 ショット	22000 ショット		8000 ショット	8300 ショット
	25	4900					
	26	6200					
料	27	5900					
	28	5500	13000 ショット	20000 ショット	5900 ショット		8300 ショット
	29	5600					
	30	5200					

[0068]

[Table 6]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4		比較例 5
		亀裂発生開始時刻数	金型寿命	鋳造さび寿命	レス 金型寿命 (超硬合金型)	レス 金型寿命 (タリックス型)	Mg合金の砂型成形金型
比較試料	1	200	1000 ショット	1500 ショット	800 ショット	1100 ショット	380 ショット
	2	200					
	3	400	2000 ショット	2500 ショット		1200 ショット	1300 ショット
	4	500					
	5	1300					
	6	1600	4000 ショット	6000 ショット	2500 ショット		2000 ショット
	7	800					
	8	900	2000 ショット	4000 ショット		1300 ショット	1500 ショット
	9	1400					
	10	1600					

[0069]

[Effect of the Invention] According to this invention, the metal mold or mold which has the coat excellent in heat-resistant crack nature and oxidation resistance is obtained, and the trauma and fatigue crack by oxidization of the front face of metal mold or mold can be suppressed. Thereby, the enhancement in a life of metal mold or mold can be attained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-38653
(P2000-38653A)

(43)公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	A 4 E 0 9 3
B 2 2 C 9/06		B 2 2 C 9/06	D 4 K 0 2 9
B 2 2 D 17/22		B 2 2 D 17/22	Q

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-205376

(22)出願日 平成10年7月21日(1998.7.21)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 大原 久典

伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工
業株式会社伊丹製作所内

(74)代理人 100074206

弁理士 鎌田 文二 (外2名)

Fターム(参考) 4E093 MB01 NA02 NB08

4K029 AA02 AA04 BA58 BA60 BB02

BC00 BD00 CA04 DB03 DB04

DB17 DB21 DD06 EA00 FA05

FA06 FA07

(54)【発明の名称】 表面被膜を有する金型又は鋳型

(57)【要約】

【課題】 耐熱亀裂性及び耐酸化性を同時に向上させる表面被膜を有する長寿命の金型等を提供することである。

【解決手段】 超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、(Ti_(1-x-y)Cr_xAl_y)N(式中、x及びyは、0.02≤x<1.0、0.02≤y≤0.7を満たす値である。)によって構成され、その膜厚が0.3～50μmで、残留応力の平均値が0.5～8GPaの圧縮応力である被膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、 $(Ti_{(1-x-y)}Cr_xAl_y)N$ (式中、 x 及び y は、 $0.02 \leq x < 1.0$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.7$ を満たす値である。)によって構成され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項2】 上記被膜は、上記の金型母材又は鋳型母材の表面から被膜表面に向けて、連続的又は段階的に Cr 又は Al の組成比を増大させた組成の被膜である請求項1に記載の表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項3】 超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化チタン、窒化クロム及び窒化アルミニウムの薄層が交互に少なくとも10回繰り返して積層され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項4】 超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化チタンアルミニウム及び窒化クロムの薄層が交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項5】 超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化チタンクロム及び窒化アルミニウムの薄層が交互に少なくとも10回繰り返して積層され、その膜厚が $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項6】 超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒化クロムアルミニウム及び窒化チタンの薄層が交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層され、その膜厚を $0.3 \sim 50 \mu m$ で、残留応力の平均値が $0.5 \sim 8 GPa$ の圧縮応力である被膜が形成された表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項7】 鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、窒素を拡散浸透させることにより、厚みが $50 \sim 500 \mu m$ で、上記表面から深さ $10 \mu m$ にわたっての残留応力の平均値が $0.2 \sim 1.5 GPa$ の圧縮応力である窒化処理層を形成してなる請求項1乃至6のいずれかに記載の表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項8】 上記金型母材又は鋳型母材と上記被膜との間に、窒化チタン又は窒化クロムのいずれかによって形成される硬質被膜中間層が設けられる請求項1乃至7のいずれかに記載の表面被膜を有する金型又は鋳型。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載の表面被

膜を有する金型又は鋳型を用いて形成される、鉄系部品の温間若しくは熱間鍛造加工用、アルミニウム合金の鋳造用、マグネシウム合金の鋳造若しくはチクソ成形用、又は、溶融ガラスの成形用の金型又は鋳型。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、表面被膜を有する金型又は鋳型に関する。

【0002】

【従来の技術】 自動車部品、機械部品、家電製品用部品等の鉄系部品又はアルミニウム合金部品やマグネシウム合金部品を、温間若しくは熱間で鍛造する際に、又は、鋳造する際に使用される金型や鋳型（以下、「金型等」と略する。）は、使用中に金型等表面が受ける高温（一般に、 $500^\circ C$ 以上の高温である。）のために、金型等表面の酸化による損傷、繰り返し熱応力による疲労亀裂の発生等が生じ、ヒートチェックとよばれる「はだあれ」の現象が生じる。特に、アルミニウムの鋳造においては、金型等の表面がアルミニウムにより侵食され、「はだあれ」が生じる。この「はだあれ」は、加工数の増大によって進行し、寸法精度の維持が困難になった時点で金型等の寿命とされる。また、溶融ガラスを金型に封じ込めて金型形状を転写し成形する際に用いられる金型についても同様に、溶融ガラスから金型表面が受ける高温によって類似の損傷を生じる。さらに、溶融アルミニウム、溶融（又は半溶融）マグネシウム、又は、溶融ガラスと金型等の表面が反応するために、アルミニウムやガラスが溶着し、金型等に貼り付く現象が問題となる。このような被加工物と金型との溶着現象は、作業効率の低下を招く。

【0003】 上記のような金型の損傷を少しでも遅らせるために、現在の鍛造又は鋳造された金型等には、タフトライト処理、ガス窒化処理、イオン窒化処理、浸硫窒化処理等の窒化処理が幅広く行われている。これらの窒化処理の特徴は、鋼からなる金型等母材表面に窒素を主成分とする元素を拡散浸透させ、表面硬度の増大、表面圧縮応力の導入等を図り、ヒートチェックに対する金型表面の耐久性を向上させている。

【0004】 しかし、窒化処理では、金型等表面の耐酸化性を向上させることはできない。このため、金型等の表面が酸化され、この酸化スケールが成長し、脱落し、再度酸化が生じる。このようなサイクルにより、金型等の表面が酸化により損傷する。

【0005】 窒化処理以外の表面処理法としては、化学蒸着法（CVD法）、物理蒸着法（PVD法）等により、炭化チタン、窒化チタン、炭窒化チタン等のセラミックス被膜を形成させる方法があげられる。また、TRD法、TD法と呼ばれる熱反応・析出法により炭化バナジウム被膜を形成させる方法もあげられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、炭窒化チタン、炭化バナジウム等は、それ自身の耐酸化性が500～600℃付近で失われ、金型表面の酸化抑制に顕著な効果は見られない。

【0007】また、ガラス成形金型においては、金属素材の表面に硬質合金を肉盛り溶接したり、耐熱金属被膜を形成したりすることにより、耐熱性、耐酸化性、高温硬度等を改善することが行われているが、金属又は合金をベースとした材料となるため、材料硬度は、ビッカース硬度で700kg/mm²程度と低く、硬質粒子の噛み込み等による金型の損傷を防ぐには不十分であった。

【0008】これらの欠点を克服するために、上記の窒化処理等の表面硬化処理と、上記蒸着法等の被膜形成処理を組み合わせた方法が開示されている。例えば、特開昭62-103368号公報には、金属基材の表面に窒化物層を形成し、セラミックコーティング層を被覆したセラミックコーティング金属が提案されている。この場合の被膜形成方法としては、CVD法が用いられている。また、特開平2-125861号公報には、イオン窒化処理とイオンプレーティングを同一真空槽内で連続して行い、金属の窒化物、炭化物、炭窒化物、炭酸窒化物、酸化物等の膜を一層又は多層形成する方法が開示されている。さらに、特開平5-98422号公報には、真空容器内で高周波電源を用いてプラズマを発生させ、窒素イオンを被処理物に衝突させて硬化層を作り、そのまま直ちにセラミックスコーティングする連続処理法が開示されている。さらにまた、特開平8-35075号公報には、金属部材をアンモニアガス及び水素ガスの雰囲気下でグロー放電を行ってイオン窒化させ、次に、このイオン窒化層の上にPVD法により硬質被膜を形成させる方法が開示されている。

【0009】これらの先行技術は、いずれも処理方法を単に開示しただけか、あるいは材料系を開示したに止まっており、耐熱亀裂性及び耐酸化性を同時に満足させる材料系と、その材料系が満足すべき機械的特性を示したものではなかった。

【0010】そこで、この発明は、耐熱亀裂性及び耐酸化性を同時に向上させる表面被膜を有する長寿命の金型等を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄からなる金型母材又は鋳型母材の表面に、 $(Ti_{(1-x-y)}Cr_xAl_y)N$ （式中、 x 及び y は、 $0.02 \leq x < 1.0$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.7$ を満たす値である。）によって構成され、その膜厚が0.3～50μmで、残留応力の平均値を0.5～8GPaの圧縮応力である被膜を形成することにより上記の課題を解決したのである。

【0012】上記の被膜は、耐熱亀裂性及び耐酸化性に優れており、この被膜を有する金型又は鋳型を用いて温

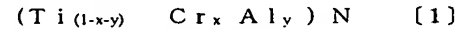
間若しくは熱間での鍛造や鋳造を行っても、金型等表面の酸化による損傷や疲労亀裂を抑制することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を説明する。この発明にかかる表面被膜を有する金型又は鋳型の第1の実施形態は、金型母材又は鋳型母材（以下、「金型等母材」と略する。）の表面に、チタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物によって構成される被膜を形成したものである。

【0014】上記金型等母材としては、超硬合金、セラミックス、鋼又は鋳鉄等をあげることができる。上記のチタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物は、下記式〔1〕で表すことができる。

【0015】



このとき、クロムの含有割合、すなわち、式〔1〕中の x は、 $0.02 \leq x < 1.0$ を満たすのがよい。また、アルミニウムの含有割合、すなわち、式〔1〕中の y は、 $0.02 \leq y \leq 0.7$ を満たすのがよい。さらに、チタンの含有割合、すなわち、式〔1〕中の $1-x-y$ は、正の値を示せばよい。

【0016】窒化チタンにクロムとアルミニウムを添加することにより、被膜の耐酸化性を向上させることができる。これは、被膜中のクロムとアルミニウムが金型使用時の高温大気雰囲気下で酸化し、被膜表面に酸化クロムと酸化アルミニウムとからなる強固な保護膜を形成するためである。このような緻密な酸化被膜は、窒化チタン被膜の酸化の進行を大幅に抑制する効果を有しており、金型表面の酸化摩耗を大きく抑制する。

【0017】クロムの組成比 x が1以上であると、上記被膜が脆くなりやすい。また、 x が0.02未満であると、耐酸化性向上の効果を得にくくなる。さらに、アルミニウムの組成比 y が0.7を越えると、上記被膜の硬度が極端に低下する場合がある。また、 y が0.02未満であると、耐酸化性向上の効果を得にくくなる。

【0018】上記被膜の膜厚は0.3～50μmがよい。0.3μm未満だと、被膜の効果が得にくい。また50μmを越えると、使用時の衝撃によって被膜が破壊する場合が生じる。

【0019】また、上記被膜には、残留応力として圧縮応力が存在しているのがよい。残留応力は、X線回折法（ $\sin^2 \psi$ 法）で測定されるものである。上記被膜の残留応力は、その平均値が0.5～8GPaの圧縮応力であるのがよい。この残留応力が0.5GPaより小さい圧縮応力である場合、又は、引張りの残留応力となっている場合は、熱亀裂の発生抑制効果が得られず、好ましくない。また、残留応力が8GPaを越える圧縮応力である場合は、逆に亀裂発生を促進するので、好ましくない。

【0020】上記被膜を上記金型等表面に形成する方法

としては、イオンプレーティング法、アーキイオンプレーティング法等のPVD法、プラズマCVD法等のCVD法等の方法を採用することができる。

【0021】これらの要件を満たすことにより、耐熱亀裂性及耐酸化性を有する被膜を有する金型等が得られる。

【0022】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第2の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0023】第2の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、チタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物によって構成されたものである。また、この被膜は、上記金型等母材の表面から被膜表面に向けて、連続的又は段階的にCr又はAlの組成比を増大させた組成の被膜である。

【0024】上記のチタン、クロム及びアルミニウムの合金の窒化物は、上記式〔1〕で表すことができ、x、yは上記の範囲を有する。

【0025】この被膜を傾斜組成とするには、上記金型等母材の表面から被膜表面に向けて、クロムリッチ又はアルミニウムリッチになるように蒸発源の合金組成を調整して、連続的に変化させていく方法、段階的に変化させていく方法、特定組成の薄膜を積層していく方法等があげられる。

【0026】窒化チタンにクロムとアルミニウムを添加する効果は上記のとおりであるが、この実施形態のように被膜表面に向かってクロムリッチ又はアルミニウムリッチになるようにすると、被膜表面側の耐酸化性を特に向上させることができる。

【0027】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第3の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0028】第3の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化チタン、窒化クロム及び窒化アルミニウムの薄層を交互に少なくとも10回繰り返して積層した被膜である。窒化チタン薄層、窒化クロム薄層及び窒化アルミニウム薄層の順番は任意でよいが、所定の順番で3つの薄層が交互に積層される。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0029】この積層被膜は、各薄層毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0030】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第4の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応

力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0031】第4の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化チタンアルミニウム及び窒化クロムの薄層を交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層した被膜である。窒化チタンアルミニウムの薄層は、チタンとアルミニウムの合金を蒸発源として用い、窒化物の薄層を形成させたものである。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0032】この積層被膜は、各薄層毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0033】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第5の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0034】第5の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化チタンクロム及び窒化アルミニウムの薄層を交互に少なくとも10回繰り返して積層した被膜である。窒化チタンクロムの薄層は、チタンとクロムの合金を蒸発源として用い、窒化物の薄層を形成させたものである。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0035】この積層被膜は、各薄層毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0036】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第6の実施形態は、上記第1の実施形態のうち、被膜の構造のみが異なり、母材の種類、被膜の膜厚や残留応力の条件、被膜の形成方法等、被膜構造以外は第1の実施形態の場合と同様である。

【0037】第6の実施形態における被膜は、金型等母材表面に形成されたものであり、窒化クロムアルミニウム及び窒化チタンの薄層を交互に1回又は少なくとも2回繰り返して積層した被膜である。窒化クロムアルミニウムの薄層は、クロムとアルミニウムの合金を蒸発源として用い、窒化物の薄層を形成させたものである。このような積層構造とすることにより、外側の一層が摩耗して消失しても、次の層が表出し、耐酸化性が維持される。

【0038】この積層被膜は、各薄層毎に蒸発源の合金組成を調整することにより積層することができる。

【0039】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第7の実施形態は、鋼又は鉄からなる金型等母材の表面に窒化处理層を形成させ、この金型等母材を用いて上記の被膜を形成し、上記第1～第6の実施形態のいずれかの表面被膜を有する金型等を作製したものである。

【0040】上記窒化处理層は、上記金型等母材の表面

に窒素を拡散浸透させることにより窒化処理層を形成させたものである。この窒化処理法としては、タフトライド処理、ガス窒化処理、イオン窒化処理等、多数の窒化処理法が適用できる。但し、上記の多くの処理法では、窒化処理後の金型等母材表面に、化合物層又は脆化層と呼ばれる脆い化合物である、 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 又は $\gamma' - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ の層が発生する。このため、このような化合物層を研磨することにより除去する必要がある。なお、イオン窒化処理法を用いれば、上記の化合物層を形成させることなく、窒化処理が可能となる。

【0041】この窒化処理層の厚み、すなわち、この窒化処理層が形成される上記金型等母材の表面からの深さは、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ がよい。 $50 \mu\text{m}$ 未満では、窒化処理層の効果を十分に発揮することができない。また、 $500 \mu\text{m}$ を越える場合は、この厚さの窒化処理層を形成させるために著しく長時間の窒化処理が必要となり、経済的でない。

【0042】この窒化処理層を形成させることにより、耐熱亀裂性向上という優れた効果がもたらされる。さらに、この窒化処理層に圧縮残留応力を与えるのがよい。この圧縮残留応力は、上記と同様のX線回折法で測定することができる。上記金型等母材の表面から深さ $10 \mu\text{m}$ にわたっての残留応力は、平均値で $0.2 \sim 1.5 \text{ GPa}$ の圧縮応力がよい。 0.2 GPa 未満の圧縮応力、又は、引張りの残留応力となっている場合は、熱亀裂の発生抑制効果が得られにくい。また、 1.5 GPa を越える圧縮応力の場合は、逆に亀裂発生を促進してしまう。

【0043】この発明にかかる表面被膜を有する金型等の第8の実施形態は、上記第1～第6の実施形態で利用される金型等母材、又は、第7の実施形態で利用される表面に窒化処理層が施された金型等母材の表面と、上記第1～第6の実施形態で形成されるいずれかの被膜との間に、硬質被膜中間層を設けたものである。

【0044】この硬質被膜中間層は、窒化チタン又は窒化クロムのいずれかによって形成される。この硬質被膜中間層を設けることにより、上記の金型等母材と上記被膜との密着性を向上させることができる。特に、第7の実施形態で利用される金型等母材を用いる場合、被膜との密着性をより向上させることができる。

【0045】上記の第1～第7の実施形態の表面被膜を有する金型又は鋳型は、耐熱亀裂性及び耐酸化性を合わせもった金型又は鋳型なので、これらの金型又は鋳型を、鉄系部品の温間若しくは熱間鍛造加工用、アルミニウム合金の鋳造用、マグネシウム合金の鋳造若しくはチクソ成形用、又は、溶融ガラスの成形用の金型母材又は鋳型として使用することができる。

【0046】

【実施例】以下に、この発明の実施例を説明する。なお、各実施例及び比較例において使用した処理を下記に

示す。

【0047】〔母材表面の窒化処理〕

処理①：タフトライド処理

温度 550°C 、時間30分～20時間、塩浴中で母材を保持し、表面に深さ $25 \sim 450 \mu\text{m}$ の硬化層を得た。この表面に生成した深さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の化合物層を研磨除去し、表面粗さ(Rz)を $0.3 \mu\text{m}$ 以下とした。

【0048】処理②：イオン窒化処理

温度 500°C 、時間15分～2時間、窒素ガス60流量%、水素ガス40流量%、処理槽内待機圧力 2 Torr 、基材(母材)に印加した直流電圧 -100 V 、同周波電力(13.56 MHz) 1000 W の条件で、表面に $40 \sim 150 \mu\text{m}$ の硬化層を得た。この表面には有害な化合物層は生成しなかったが、プラズマ処理によって荒らされた表面を軽くラッピングし、表面粗さ(Rz)を $0.3 \mu\text{m}$ 以下とした。

【0049】〔被膜の形成〕

処理③：($\text{Ti}_{(1-x-y)} \text{Cr}_x \text{Al}_y$)N被膜の形成
アークイオンプレーティング法を用いて、目標とする組成x及びyで決まるチタン-クロム-アルミニウム合金(Cr組成x、或いはAl組成yは、それぞれ $100 \times x$ 原子%、 $100 \times y$ 原子%)で作製された蒸発源を用いて、アーク電流 100 A 、基材(母材)温度 450°C 、窒素雰囲気中、真空槽内圧力 30 mTorr 、基材(母材)に印加した直流電圧 -200 V の条件で、処理時間を変えて、厚み $0.2 \sim 55 \mu\text{m}$ の($\text{Ti}_{(1-x-y)} \text{Cr}_x \text{Al}_y$)N被膜を形成した。また、基材(母材)温度或いは基材(母材)に印加した直流電圧を変化させて、被膜中の残留応力を変化させたものも用意した。

【0050】処理④：TiN/CrN/AlN積層被膜の形成

純チタン(不可避不純物を 0.5 重量%以下を含む。)、純クロム(不可避不純物を 0.5 重量%以下を含む。)、純アルミニウム(不可避不純物を 0.5 重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を各1個ずつ用いて、これら3つの蒸発源を真空槽内壁に隣接するように配置した。3つの蒸発源の中心に回転テーブルを配置し、そこに基材(母材)を取り付けた。アークイオンプレーティング法を用いて、それぞれの蒸発源のアーク電流 100 A 、基材(母材)温度 450°C 、窒素雰囲気中、真空槽内圧力 30 mTorr 、基材に印加した直流電圧 -200 V 、テーブルの回転数 1 rpm 、処理時間20分の条件で、厚み約 $5 \mu\text{m}$ のTiN/CrN/AlN積層被膜を形成した。積層の繰り返し回数は25回であった。また、テーブル回転数を変化させ、積層の繰り返し回数を $9 \sim 500$ 回とした試料も作製した。

【0051】処理⑤：窒化チタンアルミニウム/窒化クロム積層被膜の形成

上記の処理④に準ずる方法で行った。すなわち、所望の組成からなるチタンアルミニウム合金(不可避不純物を

0.5重量%以下を含む。)と純クロム(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を各1個ずつ、真空槽内壁に対抗させて設置した。テーブルの回転数は0.8rpmとした。その他の条件は、上記処理④に記載の方法と同様であり、厚み5~6 μm の窒化チタンアルミニウム/窒化クロム積層被膜を形成した。積層の繰り返し回数は25回であった。また、テーブル回転数を変化させ、積層の繰り返し回数を500回としたものも作製した。さらに、積層の繰り返し回数が1回又は2回のサンプルについては、基材(母材)をそれぞれの蒸発源の正面で所定の時間静止させて、狙いとする繰り返し回数となるようにした。

【0052】処理⑥：窒化チタンクロム/窒化アルミニウム積層被膜の形成

所望の組成からなるチタンクロム合金(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)と純アルミニウム(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を用いた以外は、上記処理⑤と同様な方法を用いて積層被膜を形成した。

【0053】処理⑦：窒化クロムアルミニウム/窒化チタン積層被膜の形成

所望の組成からなるクロムアルミニウム合金(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)と純チタン(不可避不純物を0.5重量%以下を含む。)のそれぞれで作製された蒸発源を用いた以外は、上記処理⑤と同様な方法を用いて積層被膜を形成した。

【0054】処理⑧：($\text{Ti}_{(1-x-y)} \text{Cr}_x \text{Al}_y$)N傾斜組成被膜の形成

($\text{Ti}_{(1-x_1-y_1)} \text{Cr}_{x_1} \text{Al}_{y_1}$)N \rightarrow ($\text{Ti}_{(1-x_2-y_2)} \text{Cr}_{x_2} \text{Al}_{y_2}$)N傾斜組成被膜を下記の方法で形成した。アークイオンプレーティング法を用いて、目標とする x_1 、 y_1 で決まるチタンクロム-アルミニウム合金(Cr 組成 x_1 、或いは Al 組成 y_1 は、それぞれ100 $\times x_1$ 原子%、100 $\times y_1$ 原子%)で作製された蒸発源と、 x_2 、 y_2 で決まるチタンクロム-アルミニウム合金(Cr 組成 x_2 、或いは Al 組成 y_2 は、それぞれ100 $\times x_2$ 原子%、100 $\times y_2$ 原子%)で作製された蒸発源とを、距離300mmの間隔を開けて2基平行に配置し、アーク電流100A、基材(母材)温度450 $^{\circ}\text{C}$ 、窒素雰囲気中、真空槽内圧力30mTorr、基材(母材)に印加した直流電圧200V、処理時間60分の条件で、基材(母材)を2つの蒸発源の間をゆつくりと平行移動させることにより、厚み2 μm の2段階の($\text{Ti}_{(1-x_1-y_1)} \text{Cr}_{x_1} \text{Al}_{y_1}$)N \rightarrow ($\text{Ti}_{(1-x_2-y_2)} \text{Cr}_{x_2} \text{Al}_{y_2}$)N傾斜組成被膜を形成した。

【0055】〔硬質被膜中間層の形成〕

処理⑨：TiN被膜又はCrN被膜の形成

処理③に準ずる方法で行った。すなわち、チタン又はクロムで作製された蒸発源を用いて、処理③の方法と同じ条件で厚み2 μm のTiN被膜又はCrN被膜を形成した。この方法で硬質被膜中間層を形成したが、この中間層の上に被膜を設ける場合は、それぞれの被膜の形成にあたっては、本法に引き続き、上記「〔被膜の形成〕」の各手法を行うことにより実施した。

【0056】〔残留応力の測定〕金型等母材の表面近傍及び被膜の残留応力の測定は、 $\sin^2 \phi$ 法によるX線回折法を用いて実施した。 $\sin^2 \phi$ 法における ϕ という角度は、X線回折における傾角 ϕ である。材料(母材)表面の法線を基準にした方位を意味しており、 $\phi=0^{\circ}$ であれば材料(母材)表面に対する法線の法線の向きを、 $\phi=90^{\circ}$ であれば材料(母材)表面と平行な向きを示す。材料表面に平行な向き($\phi=90^{\circ}$)の圧縮応力は、同じ向きに材料を最も大きく縮ませ、垂直な方向($\phi=0^{\circ}$)に材料を最も大きく膨らませる。このときの材料の膨張・収縮の程度を材料を構成する結晶格子の面間隔の変化に置き換えると、面間隔の変化(歪み)と ϕ とは以下のように関係付けられる。

面間隔の変化=(ヤング率とポアソン比で決まる定数) \times 応力 $\times \sin^2 \phi$

そこで、X線回折時に ϕ を変化させながら特定の結晶面の格子定数を計測し、 $\sin^2 \phi$ を横軸に、面間隔を縦軸にしてグラフを書くと、測定した点は概ね直線上に乗る。この直線の傾きは材料固有のヤング率及びポアソン比で決まる定数と、応力との積であるから、傾きより応力の値が計算できる。

【0057】〔実施例及び比較例に使用する試料及び比較試料の作製〕JIS鋼種SKD61からなる $\phi 40 \times h 30$ の円筒形状のブロックを作り、焼き入れ、焼き戻しによる熱処理を施して、ロックウェルCスケール硬度52の母材を作製した。この母材の $\phi 40$ の一方の面を表面粗さ(Rz)0.3 μm 以下に研磨した。この母材の研磨面に、上記の各処理法に従い、表1~3に記載の表面処理、被膜形成等を行い、試料1~30を作製した。また、同様にして、比較試料1~10を作製した。なお、表1~3に記載されている母材の残留応力、及び、被膜の残留応力は、いずれも、上記の測定法により測定した圧縮応力の値を示す。

【0058】

【表1】

試料	母 材			処理⑨による 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理 法	窒化層 の深さ (μm)	残留 応力 (GPa)		被膜組成		全体 厚み (μm)	残留 応力 (GPa)
					処理法			
1	①	250	1.3	TiN	③	x=0.04, y=0.03	3.4	2.5
2	①	55	0.7	CrN	③	x=0.4, y=0.5	0.52	7.8
3	①	250	1.2	なし	③	x=0.04, y=0.05	6.5	5.1
4	①	250	1.4	なし	③	x=0.4, y=0.3	5.9	3.4
5	②	100	1.2	なし	③	x=0.4, y=0.3	25.9	3.4
6	②	40	0.6	なし	③	x=0.4, y=0.3	49.0	3.4
7	なし	0	0.4	TiN	③	x=0.4, y=0.5	6.7	1.3
8	なし	0	0.4	なし	③	x=0.4, y=0.5	6.7	1.3
9	②	100	0.87	TiN	⑧	x1=0.04, y1=0.03 x2=0.04, y2=0.67	4.8	3.9
10	②	100	0.87	なし	⑧	x1=0.03, y1=0.06 x2=0.9, y2=0.06	4.8	3.9
11	なし	0	0.4	TiN	⑧	x1=0.04, y1=0.03 x2=0.04, y2=0.67	4.8	3.9
12	なし	0	0.4	なし	⑧	x1=0.03, y1=0.06 x2=0.9, y2=0.06	4.9	3.7
13	①	250	1.2	TiN	④	10回積層	5.3	4.4
14	①	250	1	なし	④	25回積層	5.5	4.8
15	なし	0	0.4	CrN	④	25回積層	5.6	5.8
16	なし	0	0.4	なし	④	500 回積層	4.7	6.7

【0059】

【表2】

試料	母 材			処理⑤による 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理 法	窒化層 の深さ (μm)	残留 応力 (GPa)		被膜組成		全体 厚み (μm)	残留 応力 (GPa)
					処理法			
1 7	①	250	1.45	CrN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 1 回積層	6.2	2.1
1 8	①	250	1.45	CrN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 2 回積層	6.2	2.1
1 9	②	100	1.42	なし	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 25回積層	6.6	2.3
2 0	なし	0	0.4	TiN	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 25回積層	6.6	2.3
2 1	なし	0	0.4	なし	⑤	(Ti0.7, Al0.3)N/CrN 500 回積層	6.5	3.1
2 2	①	250	1.45	CrN	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 10回積層	6.2	2.5
2 3	②	150	1.42	なし	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 25回積層	6.6	3
2 4	なし	0	0.4	CrN	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 25回積層	6.6	3
2 5	なし	0	0.4	なし	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 500 回積層	6.5	3.4
2 6	①	250	1.45	TiN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 1 回積層	6.2	3.1
2 7	①	250	1.45	TiN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 2 回積層	6.2	3.1
2 8	②	150	1.42	なし	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 25回積層	6.6	2.8
2 9	なし	0	0.4	CrN	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 25回積層	6.6	2.8
3 0	なし	0	0.4	なし	⑦	(Cr0.7, Al0.3)N/TiN 500 回積層	6.5	1.8

【0060】

【表3】

比較 試料	母 材			処理⑨に よる 硬質被膜 中間層	被 膜			
	表面 処理 法	窒化層 の深さ (μm)	残留 応力 (GPa)		被膜組成		全体 厚み (μm)	残留 応力 (GPa)
					処理法			
1	なし	0	0.4	なし	なし		-	-
2	②	100	0.8	なし	なし		-	-
3	②	100	0.25	TiN	なし		5.4	2.9
4	②	100	0.3	TiN	なし		5.4	1.6
5	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	5.9	0.4
6	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	5.7	8.5
7	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	0.2	2.8
8	①	250	1.4	CrN	③	x=0.4, y=0.3	55	3
9	②	100	0.4	CrN	④	9 回積層	6.4	2.5
10	②	100	0.14	TiN	⑥	(Ti0.7, Cr0.3)N/AlN 9 回積層	3.4	0.4

【0061】（実施例1、比較例1）上記各試料及び比較試料を用い、600℃大気中で60秒間加熱し、次いで、水中で60秒間急冷する操作を繰り返し、熱負荷をかけた。この熱負荷サイクルを100回単位で作用させた後の被膜表面、又は母材表面の損傷を光学顕微鏡で観察し、亀裂発生開始サイクル数を評価した。その結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、熱亀裂の発生が大幅に抑制されていることが確認された。

【0062】（実施例2、比較例2）試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理を、温間鍛造用の金型パンチ（JIS鋼種SKH51、ロックウェルCスケール硬度53）にそれぞれ行い、実際に温間鍛造時の金型寿命評価を行った。鍛造時には、金型表面は700℃まで加熱されていた。寿命の判定は、被加工材の寸法精度が規定の範囲を外れた時点とした。寿命評価結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、金型の寿命が大きく向上していることが確認された。

【0063】（実施例3、比較例3）試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理を、アルミニウム合金鑄造用の鋳抜きピン（JIS鋼種SKD61、ロックウェルCスケール硬度51）にそれぞれ行い、実際にアルミニウム合金の鑄造時の鋳抜きピンの寿命評価を行った。鑄造方法は重力鑄造とし、鋳抜きピン表面は670℃まで加熱されていた。寿命の判定は、被加工材の寸法精度が規定の範囲を外れた時点とした。寿命評価結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、鋳抜き

ピンの寿命が大きく向上していることが確認された。

【0064】（実施例4、比較例4）試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理を、超合金製のガラスレンズ成形金型、又は、アルミナ-炭化チタン系セラミックス製のガラスレンズ成形金型にそれぞれ行い、実際にガラスレンズの成形を行った。但し、金型母材には窒化処理が適用できなかったため、被膜部のみに上記の各処理を適用した。成形方法は、プレス成形とし、金型表面のうちガラス素材が最初に接触する部位は800℃まで加熱されていた。各種試作品の評価においては、離型性が低下して継続使用ができなくなったときを金型の寿命と定めた。結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明においては、金型寿命が大幅に伸びることが確認された。

【0065】（実施例5、比較例5）試料1、4、8、9、14、21、24、28と、比較試料1、3、6、8に行った各処理をマグネシウム合金のチクソ成形金型（JIS鋼種SKD61、ロックウェルCスケール硬度51）にそれぞれ行い、実際にチクソ成形を行った時の金型寿命評価を行った。成形方法はマグネシウム合金（AZ91D）を580℃に加熱して半溶融状態にし、250℃に保たれた金型内部に射出成形する「チクソ成形法」を採用した。金型表面には毎ショット毎に離型剤をスプレー塗付した。各種試作品の評価は、金型表面にマグネシウム合金が焼き付き、継続して成形が困難になったときを金型の寿命と定めた。結果を表4～6に示す。表4～6から明らかなように、本発明品においては、金型寿命が大幅に伸びることが確認された。

【0066】

【表 4】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4		実施例 5
		亀裂発生開始サイクル数	金型寿命	鋳抜き寿命	セラミックス金型寿命 (超硬合金型)	セラミックス金型寿命 (セラミックス型)	Mg合金の砂型成形金型
試料	1	5900	14000 ショット	23000 ショット		8500 ショット	9000 ショット
	2	6000					
	3	5400					
	4	5200	12300 ショット	20300 ショット	5700 ショット		8200 ショット
	5	5500					
	6	4800					
	7	5100					
	8	4600	10000 ショット	18000 ショット		6600 ショット	7500 ショット
	9	6200	15000 ショット	24000 ショット	6800 ショット		9800 ショット
	10	4800					
	11	5100					
	12	4200					
	13	6100					
	14	5500	13000 ショット	22000 ショット		7900 ショット	8600 ショット
	15	5200					
	16	4400					

【0067】

【表 5】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4		実施例 5
		亀裂発生開始サイクル数	金型寿命	鋳抜き寿命	Wz 金型寿命 (超硬合金型)	Wz 金型寿命 (セラミクス型)	Mg合金の压铸成形金型
試料	17	6000					
	18	5900					
	19	5400					
	20	5500					
	21	4900	11000 ショット	18000 ショット	5400 ショット		7800 ショット
	22	6100					
	23	5700					
	24	5700	14000 ショット	22000 ショット		8000 ショット	8900 ショット
	25	4900					
	26	6200					
	27	5900					
	28	5500	13000 ショット	20000 ショット	5900 ショット		8300 ショット
	29	5600					
	30	5200					

【0068】

【表6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4		比較例 5
		亀裂発生開始サイクル数	金型寿命	鋳抜き寿命	Wz 金型寿命 (超硬合金型)	Wz 金型寿命 (セラミクス型)	Mg合金の压铸成形金型
比較試料	1	200	1000 ショット	1500 ショット	800 ショット	1100 ショット	880 ショット
	2	200					
	3	400	2000 ショット	2500 ショット		1200 ショット	1300 ショット
	4	500					
	5	1300					
	6	1600	4000 ショット	6000 ショット	2500 ショット		2000 ショット
	7	800					
	8	900	2000 ショット	4000 ショット		1300 ショット	1500 ショット
	9	1400					
	10	1600					

【0069】

【発明の効果】この発明によれば、耐熱亀裂性及び耐酸化性に優れた被膜を有する金型又は鋳型が得られ、金型

又は鋳型の表面の酸化による損傷や疲労亀裂を抑制することができる。これにより、金型又は鋳型の寿命向上が達成できる。

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000038653
PUBLICATION DATE : 08-02-00

APPLICATION DATE : 21-07-98
APPLICATION NUMBER : 10205376

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : OHARA HISANORI;

INT.CL. : C23C 14/06 B22C 9/06 B22D 17/22

TITLE : DIE OR MOLD HAVING SURFACE FILM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a die or the like having a surface film simultaneously improving thermal crack resistance and oxidation-resistance and having a long life.

SOLUTION: On the surface of a die base metal or a mold base metal composed of cemented carbide, ceramics, steel or cast iron, a film composed of $(Ti_{(1-x-y)}Cr_xAl_y)N_{(x)}$ and (y) are value satisfying $0.02 \leq x < 1.0$ and $0.02 \leq y \leq 0.7$, having 0.3 to 50 μm film thickness and compression stress of 0.5 to 8 GPa by the average value of residual stress is formed.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO